

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/38565 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07D 487/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12977

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. November 2001 (09.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 56 101.2 13. November 2000 (13.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TORMO I BLASCO, Jordi** [ES/DE]; Mühlweg 47, 67117 Limburgerhof (DE). **DITRICH, Klaus** [DE/DE]; Hermann-Sinsheimer-Weg 11, 67161 Gönheim (DE). **SAUTER, Hubert** [DE/DE]; Neckarpromenade 20, 68167 Mannheim (DE). **CULLMANN, Oliver** [DE/DE]; Ortsstrasse 34, 64646 Heppenheim (DE). **GEWEHR, Markus** [DE/DE]; Goethestrasse 21, 56288 Kastellaun (DE). **GRAMMENOS, Wassilios** [GR/DE]; Borsigstrasse 5, 67063 Ludwigshafen (DE). **MÜLLER, Bernd** [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 21, 67227 Frankenthal (DE). **GRÖTE, Thomas** [DE/DE]; Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). **GYPSE, Andreas** [DE/DE]; B 4.4, 68159 Mannheim (DE). **RHEINHEIMER, Joachim** [DE/DE]; Merziger Strasse 24, 67063 Ludwigshafen (DE). **ROSE, Ingo**

[DE/DE]; C 2,19, 68159 Mannheim (DE). **SCHÄFER, Peter** [DE/DE]; Römerstrasse 1, 67308 Ottersheim (DE). **SCHIEWECK, Frank** [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258 Hessheim (DE). **AMMERMAN, Eberhard** [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (DE). **STRATHMANN, Siegfried** [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE). **LORENZ, Gisela** [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Hambach (DE). **STIERL, Reinhard** [DE/DE]; Ginsterstrasse 17, 67112 Mutterstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 7-(R)-AMINO-TRIAZOLOPYRIMIDINES, THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME FOR COMBATING PHYTOPATHOGENIC FUNGI

(54) Bezeichnung: 7-(R)-AMINO-TRIAZOLOPYRIMIDINE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON PFLANZENPATHOGENEN PILZEN

(57) Abstract: The invention relates to 7-(R) aminotriazolopyrimidines of formula (I), in which the substituents and index have the following definitions: R<sup>1</sup> represents hydrogen or methyl; R<sup>2</sup> represents methyl; R<sup>3</sup> represents C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxyethyl, or C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cycloalkyl; R<sup>4</sup> represents halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy; n represents a number between 1 and 5; Y represents halogen, cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy; whereby \* is a chirality centre with an R-configuration. The invention also relates to a method for producing said compounds, to agents containing the compounds and to the use thereof for combating harmful fungi.

(57) Zusammenfassung: 7-(R)-aminotriazolopyrimidine der Formel (I), in der die Substituenten und der Index die folgenden Bedeutungen haben: R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl; R<sup>2</sup> Methyl; R<sup>3</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyethyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl; R<sup>4</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy; n eine Zahl von 1 bis 5; Y Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy; wobei \* ein Chiralitätszentrum in R-Konfiguration ist. Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

WO 02/38565 A2



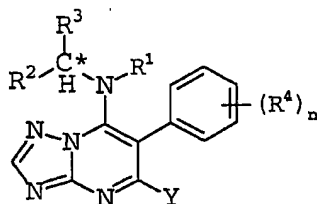
*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

7-(R)-amino-triazolopyrimidine, deren Herstellung und Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft 7-(R)-amino-triazolopyrimidine der Formel I

10



15

in der die Substituenten und der Index die folgenden Bedeutungen haben:

20 R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> Methyl;

R<sup>3</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxymethyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl;

25

R<sup>4</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

n eine Zahl von 1 bis 5;

30 Y Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

wobei \* ein Chiralitätszentrum in R-Konfiguration ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung  
35 der Verbindungen der Formel I, Mittel zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, welche die Verbindungen I enthalten, und die Verwendung der Verbindungen I zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen.

40 Aus WO-A 98/46607 sind racemische 5-Chlor-7-amino-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine bekannt. Weiterhin wird auf Seite 7, Absätze 1 und 2 der WO-A 98/46607 ganz allgemein erwähnt, daß bei Verbindungen mit einem chiralen Aminteil, die jeweiligen S-Enantiomeren besonders interessante fungizide Eigenschaften aufweisen würden.  
45

Aus WO-A 98/46608 sind racemische 5-Halogen-7-(fluoralkyl)amino-6-phenyl-1,2,4-triazolo[1,5- $\alpha$ ]pyrimidine bekannt, wobei das  $\alpha$ -C-Atom des 7-(Fluoralkyl)aminoteils chiral ist und eine CF<sub>3</sub>-Gruppe trägt. In dieser Schrift wird gelehrt, daß die jeweiligen S-Enantiomeren besonders interessante fungizide Eigenschaften aufweisen würden.

Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird mit Verbindungen, welche in 7-Stellung einen halogenfreien Aminorest tragen, der R-Konfiguration aufweist.

Die vorstehend aufgeführten Bedeutungen stellen Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Kohlenstoffketten können geradkettig oder verzweigt sein. Halogenierte Substituenten tragen vorzugsweise 1 bis 5 gleiche oder verschiedene Halogenatome.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B.

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Alkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl,

## 3

2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 5 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 10 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 15 nyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 20 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

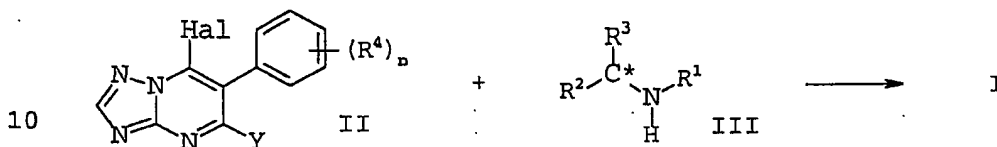
25 Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 30 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 35 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

40

Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 10 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

45

Die Verbindungen I lassen sich vorzugsweise durch Umsetzung eines 7-Halogenotriazolopyrimidins der allgemeinen Formel II, in der die Substituenten  $R^4$  und Y sowie der Index n die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, mit (R)-konfigurierten Aminen der Formel III gewinnen.



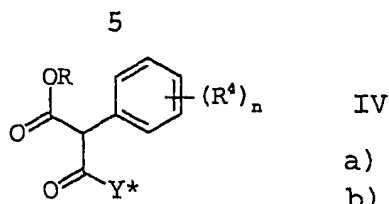
Die Umsetzung der Verbindung II mit (R)-konfigurierten Aminen der Formel III erfolgt beispielsweise in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, wie einem Chlorkohlenwasserstoff (insbesondere Dichlormethan, Trichlormethan), Aceton, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, einem aromatischen Kohlenwasserstoff (insbesondere Toluol oder Chlorbenzol) oder einem Ether (insbesondere Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan) oder Dioxan).

In der Regel wird die Reaktion unter Verwendung einer Base (beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder insbesondere eines tertiären Amins) durchgeführt. Als besonders geeignet haben sich tertiäre Amine wie Triethylamin, Ethyldiisopropylamin oder Diazabicycloundecen erwiesen. Die Basen werden im Allgemeinen äquimolar oder im Überschuss verwendet. Außerdem kann es vorteilhaft sein, eine katalytische Menge eines Kronen-ethers (beispielsweise 18-Krone-6 oder 15-Krone-5) zuzusetzen.

Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen im Bereich von 0 bis 100°C, vorzugsweise 10 bis 35°C. Beispielsweise kann die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

35 Zur Isolierung und Reinigung der erfindungsgemäßen Verbindungen können übliche Methoden wie Extraktion, Chromatographie oder Umkristallisation herangezogen werden.

40 Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten 7-Halogenotriazolopyrimidine II sind aus der Literatur bekannt oder können nach literaturbekannten Methoden hergestellt werden [vgl. WO-A 98/46607; EP-A 550 113]. Sie werden üblicherweise durch Umsetzung von 3-Amino-1,2,4-triazol mit 2-Phenylmalonestern bzw. 2-Phenylacetessigestern der Formel IV,



in der der  $R^4$  und der Index  $n$  die für Formel I gegebene Bedeutung haben und  $R$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht, hergestellt. Ausgehend von 2-Phenylmalonestern (IVa) lassen sich auf diese Weise 5,7-Dihydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine und mit den Diketonen IVb werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (IVb mit  $R=CH_3$ ) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen IV wird in EP-A 10 02 788 beschrieben.

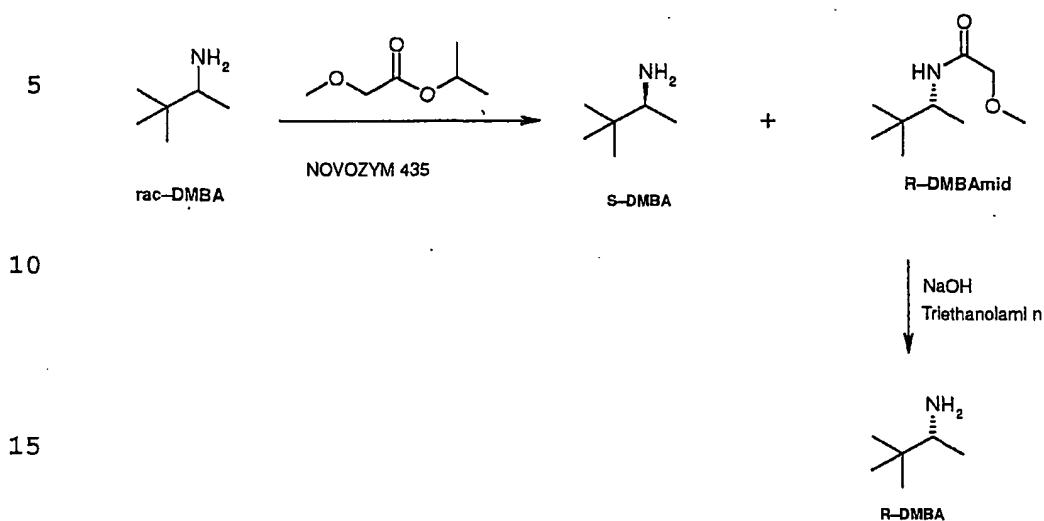
Die so erhaltenen 5,7-Dihydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine und 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine werden mit Halogenierungsmitteln zu den 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel II umgesetzt. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.

Die Herstellung der Verbindungen I, bei denen  $Y$  Alkyl bedeutet, kann auch nach der in US-A 5,994,360 beschriebenen Weise - ausgehend von 5,7-Dichloro-6-phenyltriazolopyrimidinen, Chlor/Amin-Austausch in 7-Position und Substitution des Chlors durch einen Malonsäurerest mit anschließender Decarboxylierung - erfolgen.

Verbindungen I, bei denen  $Y$  Methoxy bedeutet, lassen sich vorteilhafterweise nach dem in WO-A 99/41255 beschriebenen Verfahren - ausgehend von 5,7-Dichloro-6-phenyltriazolopyrimidinen, Chlor/Amin-Austausch in 7-Position und Substitution von Chlor durch Methanolat - herstellen.

Die Herstellung der R-konfigurierten Amine III läßt sich wie anhand von (R)-3,3-Dimethyl-but-2-amin (R-DMBA) vorteilhaft auf dem in Schema 1 dargestellten Weg herstellen.

Schema 1:



Die o.g. Synthese geht von racemischem 3,3-Dimethylbut-2-amin  
 20 (rac-DMBA) aus, das - wie in J. Am. Chem. Soc., 1939(61), S.3500  
 bzw. J. Am. Chem. Soc., 1941(63), S.3135 beschrieben - zugänglich  
 ist. Die Racematspaltung wird nach dem in WO-A 95/08636 und WO-A  
 97/10201 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dieses Verfahren  
 umfaßt die folgenden Schritte:

- 25
- 1) racemisches 3,3-Dimethylbut-2-ylamin wird mit einem Ester,  
 dessen Säurekomponente ein Fluor-, Stickstoff-, Sauerstoff-  
 oder Schwefelatom in Nachbarschaft des Carbonylkohlenstoffat-  
 30 oms trägt, in Gegenwart einer Hydrolase enantioselektiv acy-  
 liert,
  - 2) das Gemisch aus (S)-3,3-Dimethylbut-2-ylamin (S-DMBA) und  
 acyliertem (R)-3,3-Dimethylbut-2-ylamin (R-DMBAmid) wird an-  
 35 schließend getrennt und
  - 3) das acylierte (R)-3,3-Dimethylbut-2-ylamin einer Amidspaltung  
 unterzogen.

In den Schriften WO-A 95/08636 und WO-A 97/10201 werden für die  
 40 Racematspaltung besonders geeignete Ester und Hydrolasen im ein-  
 zelnen aufgeführt, sodaß an dieser Stelle auf eine ausführliche  
 Darstellung verzichtet werden kann.

Als Hydrolasen werden vorzugsweise Proteasen und insbesondere Li-  
 45 pasen verwendet. Besonders geeignet sind Lipasen aus *Pseudomonas*,  
 z.B. Amano P oder die Lipase aus *Pseudomonas spec.* DSM 8246. Wei-  
 tere besonders gut geeignete Hydrolasen sind die von Novo Nordisk



(Enzym Toolbox) erhältlichen Enzyme, insbesondere die Lipasen SP 523, SP 524, SP 525, SP 526 und Novozym® 435.

Das verwendete Enzym kann in nativer oder in immobilisierter Form eingesetzt werden.

Amine der Formel III sind entweder kommerziell erhältlich oder über Racematspaltung wie in Schema I skizziert zugänglich.

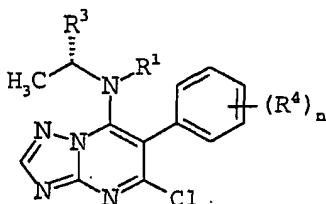
10 Verbindungen I werden bevorzugt, in denen  $R^1$  für Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^2$  für Methyl steht.

15

Daneben werden auch Verbindungen der Formel IA bevorzugt:

20



IA

25 In Formel IA haben  $R^1$ ,  $R^3$  und  $(R^4)_n$  die für Formel I gegebene Bedeutung.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I und IA, in denen  $R^3$  für Ethyl, iso-Propyl oder tert. Butyl, insbesondere für tert. Butyl steht.

30

Verbindungen der Formel I werden bevorzugt, in denen n den Wert 2 oder 3, insbesondere 3 hat.

35 Vorzugsweise haben die Substituenten und Index n in der Formel I folgende Bedeutung:

$R^4$  Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy, insbesondere Fluor;

40 n die Zahl 2 oder 3, insbesondere die Zahl 3;

y Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy, insbesondere Chlor;

Hinsichtlich  $(R^4)_n$  sind die folgenden Substituentenkombinationen besonders bevorzugt:

45

2,6-Difluor;  
2-Chlor,6-Fluor;  
2,6-Dichlor;  
2-Methyl-4-fluor;  
5 2-Methyl-6-fluor;  
2,4,6-Trifluor;  
2,6-Difluor-4-methyl; 2,6-Difluor-4-methoxy;  
Pentafluor.

10 Insbesondere bevorzugt ist die Verbindung (R)-5-Chloro-7-(3,3-dimethylbut-2-yl)amino-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

20

## Tabelle 1

Verbindungen der Formel IA, in denen R<sup>1</sup> für Wasserstoff, R<sup>3</sup> für Ethyl steht und die Kombination der Reste (R<sup>4</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 2

Verbindungen der Formel IA, in denen R<sup>1</sup> für Wasserstoff, R<sup>3</sup> für iso-Propyl steht und die Kombination der Reste (R<sup>4</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 3

Verbindungen der Formel IA, in denen R<sup>1</sup> für Wasserstoff, R<sup>3</sup> für tert. Butyl steht und die Kombination der Reste (R<sup>4</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 4

Verbindungen der Formel IA, in denen R<sup>1</sup> für Wasserstoff, R<sup>3</sup> für n-Propyl steht und die Kombination der Reste (R<sup>4</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

## Tabelle 5

Verbindungen der Formel IA, in denen R<sup>1</sup> für Wasserstoff, R<sup>3</sup> für n-Butyl steht und die Kombination der Reste (R<sup>4</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45

## Tabelle 6

Verbindungen der Formel IA, in denen R<sup>1</sup> für Wasserstoff, R<sup>3</sup> für

n-Pentyl steht und die Kombination der Reste  $(R^4)_n$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 7

- 5 Verbindungen der Formel IA, in denen  $R^1$  für Wasserstoff,  $R^3$  für n-Hexyl steht und die Kombination der Reste  $(R^4)_n$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 8

- 10 Verbindungen der Formel IA, in denen  $R^1$  für Wasserstoff,  $R^3$  für n-Heptyl steht und die Kombination der Reste  $(R^4)_n$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 9

- 15 Verbindungen der Formel IA, in denen  $R^1$  für Wasserstoff,  $R^3$  für n-Octyl steht und die Kombination der Reste  $(R^4)_n$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 10

- 20 Verbindungen der Formel IA, in denen  $R^1$  für Wasserstoff,  $R^3$  für n-Nonyl steht und die Kombination der Reste  $(R^4)_n$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 11

- 25 Verbindungen der Formel IA, in denen  $R^1$  für Wasserstoff,  $R^3$  für iso-Butyl steht und die Kombination der Reste  $(R^4)_n$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 12

- 30 Verbindungen der Formel IA, in denen  $R^1$  für Wasserstoff,  $R^3$  für Cyclopropyl steht und die Kombination der Reste  $(R^4)_n$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 13

- 35 Verbindungen der Formel IA, in denen  $R^1$  für Wasserstoff,  $R^3$  für Cyclohexyl steht und die Kombination der Reste  $(R^4)_n$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 14

- 40 Verbindungen der Formel IA, in denen  $R^1$  für Wasserstoff,  $R^3$  für Methoxymethyl steht und die Kombination der Reste  $(R^4)_n$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 15

- 45 Verbindungen der Formel IA, in denen  $R^1$  für Methyl,  $R^3$  für Ethyl steht und die Kombination der Reste  $(R^4)_n$  für eine Verbindung je-

10

weils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 16

Verbindungen der Formel IA, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, R<sup>3</sup> für n-Hexyl  
5 steht und die Kombination der Reste (R<sup>4</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung je-  
weils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

10	Nr.	(R <sup>4</sup> ) <sub>n</sub>
	A-1	2-Cl-6-F
	A-2	2,6-F <sub>2</sub>
	A-3	2,6-Cl <sub>2</sub>
	A-4	2-CH <sub>3</sub> -6-F
15	A-5	2,4,6-F <sub>3</sub>
	A-6	2,6-F <sub>2</sub> -4-OCH <sub>3</sub>
	A-7	F <sub>5</sub>
	A-8	2-CH <sub>3</sub> -4-F
20	A-9	2-CF <sub>3</sub>
	A-10	2-OCH <sub>3</sub> -6-F
	A-11	2-OCH <sub>3</sub> -4,6-F <sub>2</sub>

- 25 Die neuen Verbindungen I zeichnen sich durch eine hervorragende  
Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen  
Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten* und *Basidio-*  
*myceten*, aus und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt  
werden. Sie besitzen zum Teil bemerkenswert hohe systemische  
30 Beweglichkeit und Wirksamkeit nach Boden- und insbesondere auch  
nach Blattapplikation.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl  
von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen,  
35 Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaf-  
fee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen  
wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, so-  
wie an den Samen dieser Pflanzen.

- 40 Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrank-  
heiten:

- *Alternaria*-Arten, *Podosphaera*-Arten, *Sclerotinia*-Arten, *Physa-*  
*lospora* canker an Gemüse und Obst,
- 45 • *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zier-  
pflanzen und Reben,
- *Corynespora cassiicola* an Gurken,

## 11

- Colletotrichum-Arten an Obst und Gemüse,
  - Diplocarpon rosae an Rosen,
  - Elsinoe fawcetti und Diaporthe citri an Citrus-Früchten,
  - Sphaerotheca-Arten an Kürbisgewächsen, Erdbeeren und Rosen,
  - 5 • Cercospora-Arten an Erdnüssen, Zuckerrüben und Auberginen,
  - Erysiphe cichoracearum an Kürbisgewächsen,
  - Leveillula taurica an Paprika, Tomaten und Auberginen,
  - Mycosphaerella-Arten an Äpfeln und japanischer Aprikose,
  - Phyllactinia kakicola, Gloesporium kaki, an japanischer Apri-
  - 10 kose,
  - Gymnosporangium yamadae, Leptothyrium pomi, Podosphaera leuco-
  - tricha und Gloedes pomigena an Äpfeln,
  - Cladosporium carpophilum an Birnen und japanischer Aprikose,
  - Phomopsis-Arten an Birnen,
  - 15 • Phytophthora-Arten an Citrusfrüchten, Kartoffeln, Zwiebeln,
  - insbesondere Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
  - Blumeria graminis (echter Mehltau) an Getreide,
  - Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,
  - Glomerella cingulata an Tee,
  - 20 • Drechslera- und Bipolaris- Arten an Getreide und Reis,
  - Mycosphaerella-Arten an Bananen und Erdnüssen,
  - Plasmopara viticola an Reben,
  - Personospora-Arten an Zwiebeln, Spinat und Chrysantemen,
  - Phaeoisariopsis vitis und Sphaceloma ampelina an Grapefruits,
  - 25 • Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen und Gerste,
  - Pseudoperonospora-Arten an Hopfen und Gurken,
  - Puccinia-Arten und Typhula-Arten an Getreide und Rasen,
  - Pyricularia oryzae an Reis,
  - Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
  - 30 • Stagonospora nodorum und Septoria tritici an Weizen,
  - Uncinula necator an Reben,
  - Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
  - Venturia-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.
- 35 Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schad-
- pilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz,
- Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im
- Vorratsschutz.
- 40 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder
- die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materiali-
- en oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirk-
- stoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der
- Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze
- 45 erfolgen.

## 12

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem

## 13

Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenol-  
5 polyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyletheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

10

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs,  
15 aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B.  
20 Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen  
25 Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden,  
30 wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte,  
35 te, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs.  
40 Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

- I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).
- III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).
- IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).
- V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).
- VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
- VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines



## 15

Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

5 VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Lignin-sulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pul-  
10 verförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

IX. 10 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Verbindung werden in  
15 63 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 27 Gew.-Teilen Dispergiermittel (beispielsweise eine Mischung aus 50 Gew.-Teilen des Anlagerungsprodukts von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 50 Gew.-Teilen des Anlagerungsprodukts von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl) gelöst. Die Stammlösung wird an-  
20 schließend durch Verteilen in Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt, z.B. auf eine Konzentration im Bereich von 1 bis 100 ppm.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen  
25 oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen rich-  
30 ten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten  
35 oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden.  
40 Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

45 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%. Häufig reichen be-

reits geringe Wirkstoffmengen an Verbindung I in der anwendungsfertigen Zubereitung aus, z.B. 2 bis 200 ppm. Ebenso sind anwendungsfertige Zubereitungen mit Wirkstoffkonzentrationen im Bereich von 0,01 bis 1 % bevorzugt.

5

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

10

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

15

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

20

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zinkethylen-diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfid, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylenbis-(thiocarbamoyl)disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;
- heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2-Chlor-N-(4'-chlor-biphenyl-2-yl)-nicotinamid, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimido-phosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamo-
- 45 yl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonyl-amino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazol-

- yl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazonon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methylfuran-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,  $\alpha$ -(2-Chlorphenyl)- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
  - Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-[2-[2-trifluormethylpyridyl-6-]oxymethyl]-phenyl]-3-methoxyacrylat, (E,E)-Methoximino-2-[1-(3-trifluormethylphenyl)-ethylidenaminoxymethyl]-phenyl]-essigsäuremethylester, Methyl-N-(2-[1-(4-chlorphenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl)phenyl)-N-methoxy-carbammat,
  - Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin, N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,

- Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,
- Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid, 3-(4-Fluorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,
- sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 1-(3-Brom-6-methoxy-2-methyl-phenyl)-1-(2,3,4-trimethoxy-6-methyl-phenyl)-methanon, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alanin-methylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylethylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonensäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximinol]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- $\alpha$ -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol, 5-Chlor-2-cyano-4-p-tolyl-imidazol-1-sulfonsäuredimethylamid, 3,5-Dichlor-N-(3-chlor-1-ethyl-1-methyl-2-oxo-propyl)-4-methylbenzamid.

#### Synthese der Vorstufe

- 30 Herstellung von (R)-3,3-Dimethyl-2-butylamin  
(die Synthese erfolgte gemäß Schema 1 auf S. 5, der Beschreibung)

##### a) Racematspaltung

- 280 g (2,75 mol) racemisches 3,3-Dimethyl-2-butylamin wurden vor-  
35 gelegt, auf ca. 15°C gekühlt und mit 187 g (1,42 mol) Methoxyessigsäure-iso-Propylester versetzt. Anschließend gab man 3 g Novozym® 435 (= Lipase aus *Candida antarctica*) zu und rührte 2 Tage bei 25-30°C nach. Danach betrug die optische Reinheit des (S)-3,3-Dimethyl-2-butylamins (S-DMBA) 97% ee und die des gebil-  
40 deten N-(3,3-Dimethyl-2-butyl)- $\alpha$ -methoxyacetamids (R-DMBAmid) 99,3% ee (Umsatz: 49,4 %). Der Katalysator wurde abgesaugt und zweimal mit je 30 ml iso-Propanol nachgewaschen. Die vereinten Filtrate wurden über einen Dünnschichtverdampfer destillativ getrennt. Bei einem Kopfdruck von 50 mbar und einer Manteltempera-  
45 tur von 140°C ging über Kopf ein Gemisch aus iso-Propanol und S-DMBA mit einer Siedetemperatur von 45°C über. Der schwerflüchtige Sumpf bestand aus R-DMBAmid und unumgesetztem Acylierungs-

mittel, Methoxyessigsäure-iso-Propylester. Diese schwerflüchtige Mischung wurde nochmals über den Dünnschichtverdampfer gegeben. Nun wurde eine Manteltemperatur von 140°C und ein Kopfdruck von 35 mbar eingestellt. Über Kopf ging bei 60°C das unumgesetzte Acylierungs-  
5 rungsmittel, Methoxyessigsäure-iso-Propylester, über. Der schwerflüchtige Sumpf bestand aus reinem R-DMBamid (ee: 99.3 %), Ausbeute: 249 g (94%).

b) Amidspaltung und Reindestillation:

10 190 g (1,1 mol) R-DMBamid wurde mit 100 g Triethanolamin verdünnt und unter Rühren auf 120°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von zwei Stunden 150 g 50 %ige Natronlauge und danach 100 g Wasser zugefahren. Das gebildete (R)-3,3-Dimethyl-2-butylamin (R-DMBA) destillierte als Azeotrop mit Wasser ab (Kopf-  
15 ratur: 84-86°C). Der Rücklauf wurde über einen Phasenscheider geführt und das als Oberphase abgeschiedene wässrige Amin ausgetragen. Die Unterphase (Wasser) wurde wieder in den Reaktionskolben zurückgeführt. Man kochte aus, bis die Kopftemperatur für 6 Stunden über 95°C blieb. Das abgeschiedene wässrige Amin (Wassergehalt:  
20 45%) wurde mit 100 ml n-Hexan versetzt und die Mischung zum Rückfluss erhitzt. Bei einer Kopftemperatur von 61°C destillierte ein Heteroazeotrop bestehend aus n-Hexan und Wasser. Das Azeotrop wurde bei totalem Rücklauf über einen Phasenscheider geführt und die wässrige Unterphase abgetrennt. Die Oberphase lief in den De-  
25 stillationskolben zurück. Als alles Wasser ausgekreist war, stieg die Kopftemperatur auf 69°C. Mit einem Rücklauf-Ablaufverhältnis von 5:1 wurde der Schlepper n-Hexan abdestilliert. Als die Temperatur auf 71°C anstieg, wurde das Rücklauf-Ablaufverhältnis auf 10:1 erhöht und bis zu einer Kopftemperatur von 103°C eine Zwi-  
30 schenfraktion genommen. Das Reinprodukt destillierte bei 103°C. Man erhielt 105 g (99%) Produkt als farblose Flüssigkeit..

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.85 ppm (s, 9 H), 1.00 ppm (d, J = 7 Hz, 3 H), 1.25 ppm (s, breit, 2H), 2.60 ppm (q, J = 7 Hz, 1 H).

35

Herstellung von 5,7-Dihydroxy-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin

Ein Gemisch aus 22 mmol 2-(2,4,6-Trifluorphenyl)malonsäurediethyl-  
40 lester, 24 mmol Triethylamin und 22 mmol 3-Amino-1,2,4-triazol wurde unter Rühren 6 Stunden auf 180°C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 50°C abgekühlt, mit einer Lösung von 2,2 g Natriumhydroxid in 25 ml Wasser versetzt und für 30 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Ether gewaschen und dann mit  
45 konz. Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene farblose Festkörper wurde abfiltriert, mit Wasser und Diisopropylether gewaschen und

## 20

getrocknet. Die Ausbeute an der Titelverbindung betrug 85% (Smp.: 200-201°C).

Herstellung von 5,7-Dichloro-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,2,4-  
5 triazolo[1,5- $\alpha$ ]pyrimidin

16 mmol 5,7-Dihydroxy-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,2,4-triazolo-  
[1,5- $\alpha$ ]pyrimidin wurden in 20 ml Phosphoroxychlorid 4 Stunden zum  
Sieden erhitzt. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wurde abde-  
10 stilliert. Der Destillationsrückstand wurde auf Raumtemperatur  
abgekühlt und mit 100 ml Dichlormethan versetzt. Anschließend  
wurden 125 ml Wasser bei Temperaturen unter 40°C zugetropft. Die  
organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dann wurde  
das Lösungsmittel abdestilliert. Im Reaktionsgefäß verblieb ein  
15 farbloser Festkörper in einer Ausbeute von 72 % (Smp. 125-126°C).

### Synthese der Wirkstoffe

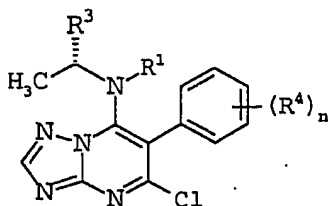
Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vor-  
20 schriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangs-  
verbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die  
so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen  
mit physikalischen Angaben aufgeführt.

### 25 Beispiel 1

Herstellung von (R)-5-Chloro-7-(3,3-dimethylbut-2-yl)-amino-  
6-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5- $\alpha$ ]pyrimidin

30 Eine Mischung aus 1,4 mmol (R)-3,3-Dimethyl-2-butylamin, 1,4 mmol  
Triethylamin und 10 ml Dichlormethylamin wurde zu einer Mischung  
von 1,4 mmol 5,7-Dichloro-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,2,4-tri-  
azolo[1,5- $\alpha$ ]pyrimidin in 30 ml Dichlormethan unter Rühren einge-  
tragen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 16 Stunden bei  
35 Raumtemperatur gerührt und schließlich mit 1 N Salzsäure und Was-  
ser gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Na-  
triumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abde-  
stilliert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie auf  
Kieselgel gereinigt. In 76% Ausbeute wurde die Titelverbindung in  
40 Form von farblosen Kristallen erhalten (Smp.: 169-171°C).

Tabelle A



IA

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	(R <sup>4</sup> ) <sub>n</sub>	phys. Daten (schmp. [°C])
I-1	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-Cl-6-F	147
I-2	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-Cl-6-F	145
I-3	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2-Cl-6-F	191
I-4	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2,6-F <sub>2</sub>	176
I-5	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6-F <sub>2</sub>	149
I-6	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,6-F <sub>2</sub>	175
I-7	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2,6-Cl <sub>2</sub>	123
I-8	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6-Cl <sub>2</sub>	132
I-9	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,6-Cl <sub>2</sub>	216
I-10	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -6-F	123
I-11	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-CH <sub>3</sub> -6-F	116/132
I-12	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -6-F	158/203
I-13	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2,4,6-F <sub>3</sub>	87
I-14	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,4,6-F <sub>3</sub>	87
I-15	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,4,6-F <sub>3</sub>	170
I-16	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2,6-F <sub>2</sub> -4-OCH <sub>3</sub>	129
I-17	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6-F <sub>2</sub> -4-OCH <sub>3</sub>	141
I-18	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,6-F <sub>2</sub> -4-OCH <sub>3</sub>	186
I-19	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F <sub>5</sub>	99
I-20	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F <sub>5</sub>	152
I-21	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	F <sub>5</sub>	109
I-22	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -4-F	124
I-23	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-CH <sub>3</sub> -4-F	123
I-24	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -4-F	154
I-25	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-CF <sub>3</sub>	154
I-26	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2-CF <sub>3</sub>	142
I-27	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	2,4,6-F <sub>3</sub>	91
I-28	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	2,4,6-F <sub>3</sub>	189
I-29	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	2,4,6-F <sub>3</sub>	169
I-30	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	2,4,6-F <sub>3</sub>	175
I-31	H	cyclohexyl	2,4,6-F <sub>3</sub>	145
I-32	H	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	2,4,6-F <sub>3</sub>	97

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	(R <sup>4</sup> ) <sub>n</sub>	phys. Daten (schmp. [°C])
I-33	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl	114
I-34	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl	130
I-35	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl	159
I-36	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-F-4-CH <sub>3</sub>	
I-37	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-F-4-CH <sub>3</sub>	
I-38	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2-F-4-CH <sub>3</sub>	
I-39	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-F-6-OCH <sub>3</sub>	
I-40	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-F-6-OCH <sub>3</sub>	
I-41	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2-F-6-OCH <sub>3</sub>	
I-42	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-Cl	110
I-43	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-Cl	95/112
I-44	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2-Cl	152/196

Aufgrund der chiralen 7-Aminogruppe und der gehinderten Rotation der 6-Phenylgruppe existieren bei unsymmetrischer Phenylsubstitution jeweils zwei Diastereomeren, die sich in den physikalischen Eigenschaften unterscheiden können.

#### Anwendungsbeispiele

#### Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

#### Allgemeine Bemerkungen zu den Anwendungsbeispielen 1 bis 4

In der WO-A 98/46607 sind einige der unten aufgeführten Verbindungen als Racemat beschrieben. Desweiteren wird auf Seite 7, Absätze 1 und 2 insbesondere im Hinblick auf Verbindungen mit einer Haloalkylamin-Substitution in 7-Stellung die Bevorzugung der S-Enantiomere herausgestellt. Die vorliegenden Verbindungen weisen in 7-Stellung einen nicht halogenierten Alkylamin-Teil auf. In Analogie hätte man auch hier eine erhöhte Wirksamkeit der S-



## 23

Enantiomere erwartet. In den folgenden Versuchen wird jeweils das R-Enantiomer und das S-Enantiomer einander gegenübergestellt.

Anwendungsbeispiel 1 : Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost  
5 verursacht durch *Puccinia recondita*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95%) und 20 bis 22°C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wäßrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, tropfnaß besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70% relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

20

Wirkstoff aus Tabelle I	% - Befall der Blätter nach Applkation von ... ppm - haltiger wäßriger Wirk- stoffauf- bereitung		
	250	63	16 ppm
25	Nr. I.-1 (R)-Amin	0	3
	Vergleich (S)-Amin	15	20
30	Nr. I.-2 (R)-Amin	5	5
	Vergleich (S)-Amin	100	100
35	I.-3 (R)-Amin Ver- gleich (S)-Amin	20 100	/ /
	Nr. I.-4 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	10 100	20 100
40	Nr. I.-5 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	10 100	/ /
	Nr. I.-7 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/ /	40 100
45	Nr. I.-10 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	15 100	40 100

40

Wirkstoff aus Tabelle I	% - Befall der Blätter nach Applkation von ... ppm - haltiger wäßriger Wirk- stoffauf- bereitung		
	250	63	16 ppm
45	Nr. I.-11a (R)-Amin	5	80
	Vergleich (S)-Amin	30	60

Wirkstoff aus Tabelle I		%Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wäßriger Wirk- stoffauf- bereitung		
		250	63	16 ppm
5	Nr. I.-11b (R)-Amin	5	20	/
	Vergleich (S)-Amin	100	100	/
	Nr. I.-13 (R)-Amin	/	0	3
	Vergleich (S)-Amin	/	3	60
10	Nr. I.-14 (R)-Amin	/	0	0
	Vergleich (S)-Amin	/	5	100
	Nr. I.-15 (R)-Amin	0	0	0
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
	Nr. I.-16 (R)-Amin	/	0	7
	Vergleich (S)-Amin	/	5	100
15	Nr. I.-22 (R)-Amin	3	5	30
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
	Nr. I.-23 (R)-Amin	0	0	3
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
20	Nr. I.-27 (R)-Amin	40	/	/
	Vergleich (S)-Amin	100	/	/
	Nr. I.-32 (R)-Amin	15	70	/
	Vergleich (S)-Amin	80	100	/
	Nr. I.-42 (R)-Amin	5	20	30
	Vergleich (S)-Amin	15	60	100
25	Nr. I.-44a (R)-Amin	60	/	/
	Vergleich (S)-Amin	100	/	/
Unbehandelt			100	

Anwendungsbeispiel 2 : Wirksamkeit gegen die Netzfleckenkrankheit der Gerste verursacht durch *Pyrenophora teres*

30

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte "Igri" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10% Wirkstoff, 85% Cyclohexanon und 5% Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und

35

24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Pyrenophora teres*, dem Erreger der Netzfleckenkrankheit inokuliert. Anschließend wurden die Versuchs-

40

pflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 95 bis 100% relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 6 Tagen wurde das Ausmaß der Krankheitsentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Wirkstoff aus Tabelle I		%Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wäßriger Wirk- stoffauf- bereitung		
		250	63	16 ppm
5	Nr. I.-1 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	0	50
		/	20	100
	Nr. I.-5 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	/	20
		/	/	80
10	Nr. I.-6 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	0	0
		/	5	60
	Nr. I.-7 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	15	30	80
		100	100	100
	Nr. I.-8 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	15	15	40
15		100	100	100
	Nr. I.-9 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0	0	0
		100	100	100
	Nr. I.-10 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	3	3	/
		40	100	/
20	Nr. I.-11a (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0	0	5
		100	100	100
	Nr. I.-11b (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0	15	/
		100	100	/
	Nr. I.-12a (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0	0	0
		100	100	100
25	Nr. I.-12b (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0	7	7
		100	100	100
	Nr. I.-13 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	/	20
		/	/	60
	Nr. I.-14 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	/	3
30		/	/	40
	Nr. I.-19 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	30	/	/
		80	/	/
	Nr. I.-20 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0	10	30
		7	40	100
35	Nr. I.-22 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	0	7
		/	7	80
	Nr. I.-23 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	/	0
		/	/	60
	Nr. I.-27 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0	0	3
40		7	90	100
	Nr. I.-28 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	20	40	90
		100	100	100
	Nr. I.-31 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0	3	40
		80	80	100
45	Nr. I.-32 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0	0	5
		30	80	90

26

	Wirkstoff aus Tabelle I	% - Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wäßriger Wirk- stoffauf- bereitung		
		250	63	16 ppm
5	Nr. I.-44a (R)-Amin	/	7	60
	Vergleich (S)-Amin	/	30	100
	Unbehandelt		100	

Anwendungsbeispiel 3 : Protektive Wirksamkeit gegen die *Septoria-*  
 10 Blattfleckenkrankheit des Weizens verursacht durch *Septoria tri-*  
*trici*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Ri-  
 band" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer  
 15 Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und  
 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht.  
 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden sie mit  
 einer wässrigen Sporensuspension von *Septoria tritici* inokuliert.  
 Die Suspension enthielt  $2.0 \times 10^6$  Sporen/ml. Die Versuchspflanzen  
 20 wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 18  
 und 22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit nahe 100 % aufge-  
 stellt. Nach 2 Wochen wurde das Ausmaß der Krankheitsentwicklung  
 visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

25	Wirkstoff aus Tabelle I	% - Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wäßriger Wirk- stoffauf- bereitung		
		250	63	16 ppm
	Nr. I.-2 (R)-Amin	0	0	0
30	Vergleich (S)-Amin	90	90	90
	Nr. I.-4 (R)-Amin	3	15	20
	Vergleich (S)-Amin	90	100	100
	Nr. I.-5 (R)-Amin	15	15	15
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
35	Nr. I.-7 (R)-Amin	15	30	70
	Vergleich (S)-Amin	90	90	90
	Nr. I.-8 (R)-Amin	30	30	70
	Vergleich (S)-Amin	90	90	90
	Nr. I.-14 (R)-Amin	15	15	15
40	Vergleich (S)-Amin	70	70	90
	Nr. I.-16 (R)-Amin	70	70	/
	Vergleich (S)-Amin	90	90	/
	Nr. I.-17 (R)-Amin	10	10	10
	Vergleich (S)-Amin	90	90	90
45	Nr. I.-18 (R)-Amin	30	/	/
	Vergleich (S)-Amin	80	/	/
	Nr. I.-19 (R)-Amin	10	10	50
	Vergleich (S)-Amin	90	90	90

	Wirkstoff aus Tabelle I	% - Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wäßriger Wirk- stoffauf- bereitung		
		250	63	16 ppm
5	Nr. I.-20 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	10 90	10 90	10 90
	Nr. I.-25 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 100	0 100	0 100
10	Nr. I.-26 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 100	0 100	3 100
	Nr. I.-44a (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	7 100	7 100	60 100
	Nr. I.-44b (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	10 80	10 80	30 80
15	Unbehandelt		100	

Anwendungsbeispiel 4 : Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch *Blumeria graminis* forma *specialis tritici*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Blumeria graminis* forma *specialis tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

30

	Wirkstoff aus Tabelle I	% - Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wäßriger Wirk- stoffauf- bereitung		
		250	63	16 ppm
35	Nr. I.-2 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	40 100	40 100	/
	Nr. I.-4 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	60 100	60 100	80 100
40	Nr. I.-5 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	20 100	40 100	40 100
	Nr. I.-6 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	40 90	50 90	/
	Nr. I.-7 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	60 100	/	/
45	Nr. I.-10 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	15 100	60 100	/

Wirkstoff aus Tabelle I		% - Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wäßriger Wirk- stoffauf- bereitung		
		250	63	16 ppm
5	Nr. I.-11a (R)-Amin	5	7	7
	Vergleich (S)-Amin	60	60	80
	Nr. I.-11b (R)-Amin	30	30	/
	Vergleich (S)-Amin	60	60	/
10	Nr. I.-12a (R)-Amin	7	7	7
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
	Nr. I.-12b (R)-Amin	60	60	60
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
	Nr. I.-13 (R)-Amin	/	40	60
	Vergleich (S)-Amin	/	60	100
15	Nr. I.-14 (R)-Amin	20	30	30
	Vergleich (S)-Amin	80	80	100
	Nr. I.-15 (R)-Amin	3	7	7
	Vergleich (S)-Amin	40	80	90
20	Nr. I.-16 (R)-Amin	20	40	40
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
	Nr. I.-17 (R)-Amin	60	60	60
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
	Nr. I.-19 (R)-Amin	7	7	/
	Vergleich (S)-Amin	30	30	/
25	Nr. I.-20 (R)-Amin	5	20	30
	Vergleich (S)-Amin	40	40	80
	Nr. I.-22 (R)-Amin	3	3	5
	Vergleich (S)-Amin	70	70	80
	Nr. I.-23 (R)-Amin	3	5	15
	Vergleich (S)-Amin	40	60	60
30	Nr. I.-24 (R)-Amin	3	5	10
	Vergleich (S)-Amin	15	60	60
	Nr. I.-31 (R)-Amin	5	7	15
	Vergleich (S)-Amin	15	50	50
35	Nr. I.-44a (R)-Amin	30	30	50
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
Unbehandelt			100	

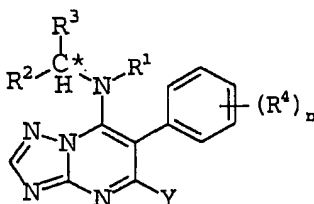
In den oben genannten Versuchen zeigt das R-Enantiomer in allen Fällen eine wesentlich bessere Wirksamkeit als das S-Enantiomer.

## Patentansprüche

1. 7-(R)-amino-triazolopyrimidine der Formel I

5

10



I

in der die Substituenten und der Index die folgenden Bedeutungen haben:

15

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> Methyl;

20

R<sup>3</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxymethyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl;

R<sup>4</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

n eine Zahl von 1 bis 5;

25

Y Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

wobei \* ein Chiralitätszentrum in R-Konfiguration ist.

2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, wobei

R<sup>1</sup> Wasserstoff;

R<sup>3</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl; und

Y Chlor ist.

3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 2, wobei

R<sup>3</sup> tert. Butyl oder Isopropyl ist.

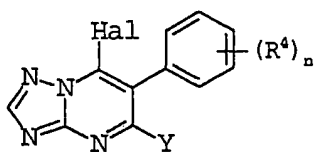
4. Verbindungen der Formel I nach Ansprüchen 1 bis 3, wobei (R<sup>4</sup>)<sub>n</sub> die folgende Bedeutung hat:

40

2,6-Difluor; 2-Chlor-6-Fluor; 2,6-Dichlor; 2-Methyl-4-fluor;  
2-Methyl-6-fluor; 2,4,6-Trifluor; 2,6-Difluor-4-methyl;  
2,6-Difluor-4-methoxy; Pentafluor.

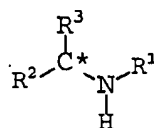
5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein 7-Halogenotriazolopyrimidin der Formel II,

30



II

in der die Substituenten  $R^4$  und  $Y$  sowie der Index  $n$  die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, mit einem (R)-konfiguriertem Amin der Formel III



III

in der die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, umgesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass (R)-3,3-Dimethylbut-2-ylamin oder (R)-3-Methylbut-2-ylamin eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass (R)-konfiguriertes Amin der Formel III hergestellt wird, indem man

i) racemisches Amin III mit einem Ester, dessen Säurekomponente ein Fluor-, Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom in Nachbarschaft des Carbonylkohlenstoffatoms trägt, in Gegenwart einer Hydrolase enantioselektiv acyliert,

ii) das Gemisch aus (S)-Amin III und acyliertem (R)-Amin III trennt und

iii) das acylierte (R)-Amin III einer Amidspaltung unterzieht.

8. Fungizides Mittel, enthaltend feste und/oder flüssige Trägerstoffe und eine fungizid wirksame Menge wenigstens einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.

9. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, wobei man die Pilze oder die von Pilzbefall bedrohten Materialien, Pflanzen, Saatgüter oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.